

PAT-NO: JP02001226723A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001226723 A

TITLE: METALLIC POROUS BODY, PRODUCING METHOD
THEREFOR AND
METALLIC COMPOSITE MATERIAL USING THE SAME

PUBN-DATE: August 21, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HARADA, KEIZO	N/A
WATANABE, KENICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2000140037

APPL-DATE: May 12, 2000

PRIORITY-DATA: 11183534 (June 29, 1999) , 11348794 (December 8, 1999)

INT-CL (IPC): C22C001/08, B22F003/11 , B22F005/00 , B22F005/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic porous body which is composed of an alloy having high strength and excellent resistance to corrosion and heat, which can be applied to an electrode substrate, a catalyst carrier, filter, a metal composite material, etc.

SOLUTION: This metallic porous body with a foam structure has a skeleton

composed of an alloy mainly containing Fe and Cr and has a structure in which Cr carbides or **FeCr** carbides are uniformly dispersed. The metallic porous body is obtained by preparing slurry essentially consisting of Fe oxide powder with an average particle size of $\leq 5 \mu\text{m}$, one or more materials selected from the powders of metallic Cr, Cr alloys and Cr oxides, a thermosetting resin and a diluent, coating a resin core body having a foam structure with this slurry, thereafter performing drying and making the same into the metallic porous body with a skeleton structure in a nonoxidizing atmosphere by a two step calcining stage. The obtained metallic porous body is excellent in heat resistance, corrosion resistance and strength and is useful as an electrode substrate, a catalytic carrier and a filter material and moreover as a metallic composite material.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2001-226723

(P2001-226723A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)		
C 2 2 C	1/08	C 2 2 C	1/08	C	4 K 0 1 8
B 2 2 F	3/11	B 2 2 F	3/11	A	
	5/00		5/00	K	
	5/10		5/10		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2000-140037 (P2000-140037)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成12年5月12日 (2000.5.12)	(72) 発明者	原田 敬三 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-183534	(72) 発明者	渡邊 賢一 兵庫県宝塚市小林3丁目7番18号-103
(32) 優先日	平成11年6月29日 (1999.6.29)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	F ターム (参考)	4K018 AA32 AA40 AB01 AB02 AC04 BA13 BA20 BB04 CA09 CA33 CA44 DA03 DA14 FA35 KA09 KA22
(31) 優先権主張番号	特願平11-348794		
(32) 優先日	平成11年12月8日 (1999.12.8)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 金属多孔体とその製造方法及びそれを用いた金属複合材

(57) 【要約】

【課題】 金属多孔体とその製造方法及びそれを用いた金属複合材の提供。

【構成】 発泡構造の金属多孔体であり、骨格が主としてFe及びCrを含む合金からなり、かつCr炭化物もしくはFeCr炭化物が均一分散した組織となっていることを特徴とする金属多孔体。該金属多孔体は、平均粒径が5 μ m以下のFe酸化物粉末と、金属Cr、Cr合金及びCr酸化物から選ばれる粉末の1種以上と、熱硬化性樹脂及び希釈剤を主成分とするスラリーを作製し、発泡構造の樹脂芯体にこのスラリーと塗着後乾燥し、その後、非酸化性雰囲気中で2段階の焼成工程により、前記骨格構造の金属多孔体とすることにより得られた。得られた金属多孔体は、耐熱性、耐食性、強度に優れ、電極基板、触媒担体、フィルター材として、更には金属複合材として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてFe及びCrを含む合金からなり、かつCr炭化物及び／又はFeCr炭化物が均一分散した発泡構造の骨格を有することを特徴とする金属多孔体。

【請求項2】 前記多孔体中のカーボン含有量が0.1%以上3.5%以下である請求項1に記載の金属多孔体。

【請求項3】 前記多孔体中に、さらにNi、Cu、Mo、Al、P、B、Si、Tiから成る群から選択された少なくとも1種を含む請求項1又は2に記載の金属多孔体。

【請求項4】 平均粒径が5 μ m以下のFe酸化物粉末と、金属Cr、Cr合金及びCr酸化物から選ばれる粉末の1種以上と、熱硬化性樹脂及び希釈剤を主成分とするスラリーを作製し、発泡構造の樹脂芯体にこのスラリーを塗着後乾燥し、その後非酸化性雰囲気中で、950℃以上1350℃以下で熱処理工程を含む焼成を行なうことにより、主としてFe及びCrを含む合金より成り、Cr炭化物及び／又はFeCr炭化物を均一に分散した発泡構造の骨格を有する焼結体とする金属多孔体の製造方法。

【請求項5】 焼成を樹脂芯体を除去すると同時に、熱硬化性樹脂を炭化し、また、金属酸化物をこの炭素分で還元すると共に、金属成分の一部を炭化する第1熱処理と、その後1100℃以上1350℃以下的高温に加熱することにより、強固な発泡金属構造とする焼結体を形成する第2熱処理より成る2段階工程で行なう請求項4に記載の金属多孔体の製造方法。

【請求項6】 焼成が非酸化性雰囲気中で樹脂成分を炭化させる第1の熱処理工程と、還元性雰囲気中で950℃以上1350℃以下の温度で第1の工程で生成した炭素で金属酸化物を還元すると共に金属成分の一部を炭化物にし、その後、還元された金属分を合金化焼結することにより強固な発泡金属構造とする第2の熱処理工程より成る2段階工程で行う請求項4に記載の金属多孔体の製造方法。

【請求項7】 前記混練するスラリーにNi、Cu、Mo、Al、P、B、Si、Tiから成る群から選択された少なくとも1種の粉末、及びその酸化物粉末をさらに混合することを特徴とする請求項4乃至6のいずれかに記載の金属多孔体の製造方法。

【請求項8】 樹脂成分と酸化物粉末との配合割合において、樹脂成分の残炭率と、樹脂成分の酸化物に対する重量比が、下記式(1)を満たす範囲にあるように樹脂量を定めることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の金属多孔体の製造方法。

$$1.1 < X \times Y < 3.8 \quad (1)$$

X=樹脂成分の残炭率(重量%)

Y=樹脂成分の酸化物に対する重量比

【請求項9】 前記熱硬化性樹脂と酸化物粉末の配合において、熱硬化性樹脂溶液の残炭率と熱硬化性樹脂溶液の酸化物に対する重量比が下記式(2)を満たす範囲にあるように樹脂量を定めることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の金属多孔体の製造方法。

$$5.1 < a \times b < 11 \quad (2)$$

a=熱硬化性樹脂溶液の残炭率(重量%)

b=熱硬化性樹脂溶液の酸化物に対する重量比

【請求項10】 請求項1乃至3のいずれかに記載の金属多孔体にAl合金もしくはMg合金の溶湯を98kPa以上の加圧下で含浸注入されてなる金属複合材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極基板、触媒担持体、フィルター、金属複合材等に適用される高強度、耐食性及び耐熱性に優れた合金からなる金属多孔体並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、金属多孔体は、耐熱性を必要とするフィルターや、電池用極板、更には、触媒担持体、金属複合材等、様々な用途に利用されている。従って、金属多孔体の製造技術は多くの公知文献によって知られてきた。また、既にNiをベースとした金属多孔体である住友電工製のCELMET(登録商標)を用いた製品は業界で十分に利用されてきた。

【0003】従来の金属多孔体の製造方法として、特開昭57-174484号公報に記載される発泡樹脂等に導電性処理を施した後、メッキ法による手段と、特公昭38-17554号公報に記載される粉末金属をスラリーにして発泡樹脂等に付着させ、焼結する方法が古くから知られている。

【0004】メッキ法は、発泡樹脂等の表面に導電処理として、導電材料の付着、導電物質の蒸着、薬剤による表面改質等が存在する。導電化された発泡樹脂等が金属メッキされた後、樹脂部分を焼却除去することにより金属多孔体を得る。金属骨格の作成においては、電気メッキ、無電解メッキ等があるが、いずれもメッキ手段を取るため、単一金属の金属多孔体を得る。合金化処理は異種の金属をメッキし、後の工程で金属拡散処理をする手段や、単一金属メッキの後、拡散合金化処理等を行なうことが知られている。

【0005】焼結法では、金属粉末と樹脂のスラリーを発泡樹脂等に塗布もしくはスプレーし、乾燥後焼結処理することにより行われる。前記の特公昭38-17554号公報になる手段では、金属素材を複数種使用すれば、合金化処理が可能である。

【0006】ところが、合金化された金属多孔体を得ることが出来ても、強度的にはメッキ法と拡散合金化処理を組み合わせた金属多孔体のものに比べ見劣りがする。焼結による金属粉同士の密着性がその問題に関与する。

【0007】その改善手段として特公平6-89376号公報では鉄粉の表面を酸化させかつ鉄粉中の炭素含有量を規定し、焼成時の酸化物中の酸素と含有炭素の酸化還元反応を利用して焼結する際の鉄表面の還元を密着手段として用いている。しかしこの開示において、鉄粉の粒子内の金属部分は反応に関与しないため、出来上がった骨格において界面の向上は図れるが、元々の金属部分の構造に機械的強度が不充分的要素を残している。

【0008】また、特開平9-231983号公報には、酸化鉄粉を原料として緻密な金属焼結多孔体を開示されている。しかし、鉄のみの金属多孔体では、強度的にも耐食性にも耐熱性においても不十分であるので、合金化によりこれらの特性の改善が図られている。しかしながら、前記発明の合金化は、単に鉄以外の金属粉末や金属酸化物を加えても成立しない。

【0009】さらに、金属多孔体の利用分野として、複合化手段への利用が進んでいる。この技術は、AlダイキャストのようなAl合金を鋳物に換えて利用していくことによる軽量化手段として広く利用されている。ところが、Al自体の特性上、耐熱性等の不足があり、Alの合金化による特性の向上や、複合化を目指す利用方法が注目される。同様にMg合金の機械強度を強化する場合にも用いる可能性がある。

【0010】金属多孔体を用いた複合化に関する技術は、特開平9-122887号公報に詳細な開示がある。該公報の記載によれば、このような複合化された軽金属合金は、特に摺動部等の過酷な使用部分に利用される。このため、複合化に利用される金属多孔体自体の特性も使用用途に見合った特性が必要となる。

【0011】複合化に利用される金属多孔体としては、前記CELMETが既に利用されているが、さらに特性的に有効な効果を生み出すことが目的とされる技術が特開平10-251710号公報に記載されている。この金属多孔体は、金属粉末とセラミックス粉末を含むスラリーを焼失性発泡部材に塗布し、その後還元性ガスに水蒸気／又は炭酸ガスを含有させた還元性雰囲気中で樹脂分を焼失させ、さらに還元性雰囲気中で焼成するものである。この結果、出来上がった金属多孔体の骨格中には、セラミックス粒子が分散されることになり、セラミックスの特性を有する金属多孔体が形成される記載がある。以上のように、金属多孔体の骨格を溶湯金属で充填し、金属複合材とする技術は、日毎にその特性向上に仕上げられてきた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】金属複合化の技術は、AlやMg金属を複合化する技術から、更にはAl合金やMg合金を複合化する技術について研究がなされており、この技術の研究によって金属複合材を使用する際に遭遇してきた問題を解決してきた。特に金属複合材は、自動車等のエンジン部品の材料として注目され使用され

ている。ところが、自動車の排気ガス規制等の改善に向けてさらに材料への要求が厳しくなり、特性向上の必要がある。特にディーゼルエンジンのピストン耐摩環部に用いられる部品には、より一層向上した耐摩耗性が必要とされる。前記公報での技術であるセラミックス粒子を含む金属多孔体を用い、複合化する手段もあるが、このような手段を用いた場合は、セラミックス含有金属多孔体におけるアリのフォーム加工が難しくなり、形状が制約される。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、こうした技術向上の要求に基づく検討の結果到達されたものであって、要求に合った性能の材料を提供するものである。その内容は、発泡構造の金属多孔体であり、骨格がFe及びCrを含む合金からなり、かつCr炭化物もしくはFeCr炭化物が均一分散した組織となっていることを特徴とする。含まれる金属炭化物の量は、カーボン量で判断でき、金属多孔体の骨格中のカーボン含有量が0.1%以上3.5%以下であると特に好ましい特性を有するものになる。金属多孔体は主としてFeとCrからなり、その組成中に均一分散したCr炭化物及び／又はFeCr炭化物が存在することにより、いままでにない強度をもたらす。特に炭化物量がカーボン含有量にして上記範囲内にあれば好ましい。カーボン量が0.1%未満の場合は、骨格中の炭化物量が少ないため、耐摩耗性において劣り、3.5%を越えると骨格自身が硬くなり、セラミックス粒子を含んだ先行技術同様にアリのフォーム加工性に難点が生ずる。また、複合材の加工性低下や摺動部に適用した時に、相手材を摩耗させてしまうといった問題が発生する。さらに、カーボン量が0.3%～2.5%であると、さらに良好な特性となる。

【0014】前記の好ましいカーボン量の範囲において、金属多孔体の骨格部のビッカース硬さは140以上350以下の範囲にあり、特に複合合金化後の加工性、耐摩耗性において良好な結果を示す。

【0015】本発明は、さらに金属骨格中にNi、Cu、Mo、Al、P、B、Si及びTiから成る群から選択された1種以上を含むと靱性が増し、より好ましいものとなる。

【0016】本発明になる金属多孔体の作成方法は、以下のようにする。平均粒径が5μm以下のFe炭化物粉末と、金属Cr、Cr合金及びCr炭化物から選ばれる粉末の1種以上と、熱硬化性樹脂及び希釈剤を主成分とするスラリーを作製し、発泡構造の樹脂芯体にこのスラリーを塗着後乾燥し、その後の非酸化性雰囲気中で、950℃以上1350℃以下での熱処理工程を含む焼成により、前記のFe及びCrを主成分とする骨格とし、Cr炭化物及び／又はFeCr炭化物が均一分散した焼結体とする製法を用いる。このようにすることで、炭素成分を最初から金属炭化物として添加した場合は異なる

り、金属炭化物が均一に分散された状態となる。さらに、本発明の方法により得られる金属炭化物相は、平均的な粒サイズが $2\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲にあり、耐摩耗性等に優れた効果を奏する。

【0017】前記添加金属は、金属粉末をスラリー中に混合することで焼結後の合金化された金属多孔体の骨格中に含まれる。

【0018】前記の熱焼成工程の好ましい態様は、スラリーを塗着、乾燥した多孔性樹脂芯体の樹脂成分を非酸化性雰囲気中で炭化させる第1の熱処理工程と、還元性雰囲気中で 950°C 以上 1350°C 以下の温度で第1の工程で生成した炭化成分で金属酸化物を還元すると共に金属成分（即ち、Fe酸化物とCr又はその酸化物又は合金の少なくとも1種）の一部を炭化物とし、還元された金属分を合金化焼結する第2の熱処理工程を含むことを特徴とする。

【0019】該態様において、金属多孔体の基本となるFe分についてはより細かな粒度のものを、焼結に先立って第1の熱処理工程を加えることでFeとCrの合金になる強度大、耐熱性、耐腐食性の金属多孔体を得られる。特にこの方法で作成することで、金属多孔体の骨格断面において金属密度が増加し、空孔面積率が30%以下のものが得られる。特に製法としての注意点は炭化物を形成させるための炭素源となる樹脂の配合量と焼成条件である。

【0020】好ましくは、スラリー中の樹脂成分及び多孔性の樹脂多孔体から第1の熱処理工程で得られる炭化成分とスラリー中に加えるFe酸化物ならびにその他の酸化物粉末との比率をある範囲中に納めるのが好ましく、その関係に基づいてスラリーの配合を決めると良い。その決め方は、前記熱硬化性樹脂等の樹脂成分と酸化物粉末との配合割合において、金属多孔体の骨格に残存し得る樹脂多孔体の成分をも含めた樹脂成分の残炭率と、樹脂成分の酸化物に対する重量比が、下記式(1)を満たす範囲にあるのがよい。

$$【0021】 11 < X \times Y < 38 \quad (1)$$

X＝樹脂成分の残炭率（重量%）

Y＝樹脂成分の酸化物に対する重量比

【0022】前記樹脂成分の残炭率は、スラリーに添加された熱硬化性樹脂と、初期の骨格となる樹脂多孔体等樹脂成分全体から生じた残炭率を合わせたものである。そして、残炭率の測定はJISK2270に記載される方法で初期樹脂重量（樹脂多孔体の樹脂成分、熱硬化性樹脂成分の樹脂成分全体の合計重量）に対する残留炭素成分量の比率を言う。また前記酸化物は主としてFe酸化物であるが、Cr酸化物を用いた場合は、その成分を含む。このような配合条件では、第2の工程での酸化物の還元がバランスよく進み、強度に優れた金属多孔体を得ることが出来る。

【0023】得られる金属多孔体中の炭素分の含有量を

0.1%以上3.5%以下とすることが望ましい場合には、酸化物粉末と熱硬化性樹脂の配合比が、下記式(2)を満たすように配合するのが好ましい。

$$5.1 < a \times b < 11 \quad (2)$$

【0024】ここでaで示される熱硬化性樹脂の残炭率(%)は、スラリーに添加された熱硬化性樹脂溶液の残炭率であり、bはスラリーに添加された熱硬化性樹脂溶液の酸化物に対する重量比を示す。

【0025】焼結条件は、スラリー中の樹脂分に含まれる炭素源と金属酸化物の酸素量にも影響される。配合量により多少の条件変化が必要である。

【0026】こうしてできた金属多孔体は、金属相と金属炭化物相が均一に分散され、その金属炭化物相は、内部まで炭化物相となっているので、韌性に富み、耐摩耗性を有する。

【0027】これらの金属多孔体は、Al合金もしくはMg合金を注湯して複合化するのに適している。特にAl合金もしくはMg合金を98kPa以上の加圧下で注湯し、複合金属化すると金属多孔体とAl合金もしくはMg合金マトリクスが馴染み、好ましい金属複合材になる。

【0028】さらには、FeとCrの合金の他に第3の物質を含ませることで用途に応じた合金化が可能である。即ち、第3の粉末もしくは酸化物粉末を加えると耐熱性、耐食性、耐摩耗性及び機械強度が増す効果を得る。その代表例として、Ni、Cu、Mo、Al、P、B、Si、Tiをあげる。これらの第3の物質は、単味の粉末でもよく、酸化物の粉末でも可能である。また酸化物以外の状態では粉末にしにくい物質でも酸化物状態の粉末なら得やすいので、本発明はその点でも有利である。なお、前記第3の物質を酸化物として添加する場合には、先の関係式(1)のY、(2)のbには、この第3の物質の酸化物も考慮される。

【0029】

【発明の実施の形態】図1は、本発明になる金属多孔体の拡大模式図である。外観的には、樹脂多孔体と同じであるが、樹脂多孔体の骨格にスラリーを塗布乾燥し、その後焼結するために金属骨格1内部は空孔2を有するが、炭化焼結時に収縮することで図2のような骨格断面となる。

【0030】更に、図3は、FeとCrを含む合金相のマトリクス3の中に、金属炭化物相4が分散されている状態を示した本発明の金属多孔体の骨格断面である。図2に示したように、骨格には一部気孔が存在する場合もあるが、該図においてはこの気孔は省略されている。最初から炭化物粉末等で添加した場合には、炭化物相4は、粒子自体が大きすぎ、マトリクス3中で十分な分散状態とはならない。しかしながら、本発明では、金属炭化物相4は合金相マトリクス3に微細で均一に分散されているため、合金相のマトリクス3との馴染みも

よく、韌性に富んだ特性が得られる。

【0031】図4は、本発明になる金属多孔体をAl合金で複合化した時の断面である。金属多孔体骨格6は、反射光のため内部の組成まで観察できないが、Al合金マトリクス5との境界に隙間等が見られず、十分になじんだ状態で形成されている。この状態により、金属複合材としての特性が強調され、耐摩耗性に優れ、かつ加工性にも優れた金属複合材となっている。

【0032】本発明になる金属多孔体の作製は、スラリーの作製に特徴があり、Fe酸化物粉末が用いられる。この時、Fe酸化物の粒度は細かいものがよく、平均粒径が5 μ m以下が好ましい。粒子が大きい場合は、粒子内部まで還元するのに時間がかかると共に、均一な組成に骨格を形成しにくくなる。

【0033】図2に示したように、骨格内部には気孔が存在するが、骨格断面において、ポーラスな組織即ち空孔面積率が大きいと強度が低下する。本発明では、上記の如き微細のFe酸化物を用いることにより、この骨格断面の空孔面積率を30%以下に抑えることが可能である。

【0034】これは、微粒のFe酸化物粉末を用い、Fe酸化物とCr成分等の周囲に樹脂の炭化成分が均一分散形成されることにより、均一還元される等の理由により、緻密な金属骨格成分が形成されるからである。

【0035】本発明において使用するFe酸化物は、上記で述べたように、好ましくは平均5 μ m以下の粒度の粉末であるが、さらに好ましくは平均1 μ m以下のものとするのがよい。このようにすると、スラリーの状態がなめらかであり、樹脂多孔体への塗布も緻密かつ均一に塗布できる。更には第1の熱処理工程において、FeCr複合酸化物の形成が容易になり、還元焼結時の反応性が良好で、熱処理時間の短縮がはかれる。また、Fe酸化物は微粒化しているので、樹脂炭化物との接触頻度を向上させ、樹脂の炭化物を均一に消費できるので、還元性雰囲気中金属粉を焼結する際に起こりやすい炉壁への炭素分の付着による焼結炉の特性悪化等の影響も抑えられる。

【0036】合金成分となるCrについては、金属Cr、Cr合金もしくはCr酸化物を供給原料として用いるが、合金化後の組成としてCrが30重量%以下、より好ましくはFeとCrの比率Fe/Crが1.5~2.0程度の範囲にあるのがよい。それ以上であると金属多孔体としての強度が低下する。均一な骨格を形成する上で、Cr原料の形状としては細かい程良いが、金属粉等は細かいほど価格が上昇するので、原料粉の粒子サイズは、そのコストを見極めて用いるのが得策であり、40 μ m以下の粒度が好ましい。より好ましくは10 μ m以下にしておくとFe酸化物との合金化に好都合である。40 μ mより大きいとスラリー時の沈殿や塗布時の塗りむら等を誘発し、合金組成の不均一化を招くことにな

る。特に好ましいCr成分としての素材は、Cr₂O₃やFeCr合金である。

【0037】第3成分としてNi、Cu、Mo、Al、P、B、Si、Tiの少なくとも1種の金属粉末もしくはその酸化物粉末を用いると、金属多孔体としての耐熱性、耐腐食性、機械強度を向上させることが出来好ましい。効果を発揮する量は、元素毎で異なるが、多くの量を含めると、肝心の金属骨格に悪影響を与えることになり、意味がない。好ましくは製品組成中の元素濃度で25重量%以下である。

【0038】そして、スラリー中での配合比率について注意すべき点は、FeやCrの酸化物、更には前記第3成分としての酸化物の酸素量と熱硬化性樹脂の配合である。熱硬化性樹脂の役割は、スラリーを発泡構造の樹脂芯体に付着させるバインダーとしての働きと、金属炭化物を形成させるための炭素源である。熱硬化性樹脂は塗着後加熱された際に炭化し、この炭化により金属炭化物形成の炭素源ともなるので、その配合量は配合中の金属酸化物として存在する酸素原子量と熱硬化性樹脂成分中の炭素原子量の比率に関係する。芯体となる樹脂や、又はその他の樹脂成分は焼成中もしくはそれ以前に大半が焼失するので、金属多孔体中に残炭量としての寄与は小さい。

【0039】これらの点を考慮して、スラリーを作成する際の樹脂分と金属酸化物の配合比率を、骨格となる樹脂多孔体をも含めた全樹脂分の炭化率によって決めるのが好ましい。その決め方は、まず用途に応じて単位面積あたりの金属重量が決められる。その金属量から樹脂成分量が求められる。と共に、樹脂成分の残炭率より添加される熱硬化性樹脂成分に起因する残炭量が求められる。そして金属の耐熱性や機械強度等の特性から金属合金の設計がなされ、Fe、Cr及び付加される第三の金属等の量が計算される。その原料組成から酸化物量がはじき出され、処理する酸素量が求められる。スラリーに用いる熱硬化樹脂の種類と量は、その焼成工程により以下の式に基づいて調整するのが好ましい。

$$11 < X \times Y < 38 \quad (1)$$

【0040】ここで、X=樹脂成分の残炭率(重量%)であり、骨格樹脂、スラリーに使用された熱硬化性樹脂等の樹脂成分合計量に対して、焼結後に得られた金属多孔体中の残炭量の比率である。また、Y=全樹脂成分の酸化物に対する重量比率であり、Fe酸化物と選択によってはCr酸化物の重量が酸化物に相当する。第三成分を金属酸化物で用いる場合も同様である。第三成分を金属粉で用いる場合はカウントされない。また、樹脂成分とは、骨格樹脂、熱硬化性樹脂を含む全樹脂の合計である。

【0041】熱硬化性樹脂の残炭率(a)と熱硬化性樹脂の酸化物に対する重量比(b)を掛け合わせた値を前記の式(2)のように5.1より大きく、11より小さい

範囲とすると、最終的には、出来上がった金属多孔体の骨格中に残存するカーボン量を0.1%以上3.5%以下の範囲に調節することが可能である。

【0042】又、上記式(1)、(2)の範囲で熱硬化性樹脂を決めると、金属多孔体中に残存する炭素は微量になり、機械強度に優れ、耐熱性、耐食性にも優れたものになる。骨格中の金属組織も緻密になるほか、骨格の断面における気孔面積も当然30%以下となっている。

【0043】以上のように作成されたスラリーを用いて樹脂多孔体にスラリーを塗布する。塗布方法はスプレーによる吹き付け、ディッピング等の処理後、ロール等で絞って一定の塗布量とするのが好ましく、均一に樹脂骨格内部まで塗布することが肝要である。塗布には、熱硬化性樹脂が液状のものとか、溶剤で液体状になったものを用い、希釈剤として水溶性のものは水で、非水溶性のものは有機溶剤で希釈し、粘度調整をすることで、所定量のスラリーを樹脂骨格に塗布することが出来る。塗布完了後、乾燥する。乾燥においては、骨格樹脂が変形する温度未満で処理することが必要であるが、雰囲気や風の有無は適宜選択して構わない。

【0044】スラリーを塗布し乾燥した樹脂芯体は非酸化性雰囲気中で焼成され、前記の如きFe及びCrを主成分とする骨格表面、内部に、炭化物が均一分散した組織を有する金属多孔体を形成する。焼成工程の好ましい態様として以下の2段階の熱処理の条件を変えて行なう。第1の熱処理の条件で樹脂芯体を除去すると同時に、熱硬化性樹脂を炭化し、また、金属酸化物をこの炭素分で還元すると共に、金属成分の一部を炭化物にする。その後、高温に条件を変え、焼結と共に強固な発泡金属構造とする。この条件により、金属多孔体の骨格部に金属炭化物が形成され、この炭化物が均一に分布した金属多孔体が得られる。

【0045】上記の焼成工程において、第1の熱処理条件は、均一な金属組成を作る条件より低温側が好ましく、800℃近辺の雰囲気を用いると良い。好ましくは750℃以上1100℃の範囲で焼成するのがよい。焼結のための第2の熱処理工程は、金属組成の内容により決められ、ここではFeとCrの合金を形成し、焼結体とすることから1200℃付近が好ましく、1100℃以上1350℃以下の範囲で操作するのがよい。

【0046】別法として、上記の焼成を以下の2つの熱処理工程で行なうこともできる。即ち、第1の熱処理工程では、まず樹脂分の炭化と同時にFe酸化物と金属Cr、Cr合金もしくはCr酸化物の反応によるFeCr複合酸化物を形成させる。このFeCr複合酸化物を形成させることで、次工程における還元焼結作業が容易になる。第1の熱処理においては、非酸化性雰囲気を用いる。樹脂分の炭化が必要であるため、400℃以上900℃以下の雰囲気温度が好ましい。400℃未満では樹脂分の炭化に時間がかかり不経済であることと、十分な

炭化が進まないと次工程でタールの形成等不都合を生じる。また、900℃を越えると前記複合酸化物の形成を越えて還元反応が進み、第2熱処理工程で緻密な金属構造を得にくくなる。

【0047】この方法において、上記の第1の熱処理工程を経ずに還元焼結工程とすると、樹脂の炭化が行われず、そのため骨格構造の保持が不充分になり、骨格の割れや破断等を生じやすくなる。さらには、前記FeCr複合酸化物を形成させず焼結することになるので、合金化焼結工程が不均一となる。

【0048】第2の熱処理工程では、前工程で形成させた樹脂成分からの炭素分でFeCr複合酸化物の反応による酸化還元反応と、同時に金属骨格形成における金属同士の焼結を達成させる。雰囲気には還元性雰囲気が良く、水素ガス、アンモニア分解ガスもしくは水素と窒素の混合ガスを代表例としてあげる。真空中に焼結することも可能である。雰囲気温度は、950℃以上1350℃以下とするのがよく、この条件であるとFeCr複合酸化物が炭素により還元され、骨格形成と同時にFeCr合金になる。雰囲気温度としては、950℃未満では還元焼結に時間を費やし不経済であり、1350℃を越えると焼結の際に液相が出現し、金属骨格の保持が出来なくなるので好ましくない。より好ましい温度としては、1100℃以上1250℃以下とするのがよい。

【0049】前記FeCr複合酸化物を形成すると、還元反応において水素等の還元性ガスのみでは還元により長い時間とより高い温度が必要であるが、第1の熱処理工程で形成させた樹脂の炭化物による炭素の存在で前記条件にて還元反応が進行できる。出来上がった金属多孔体の骨格の緻密性にも優位なものとなるので、機械強度が向上する。またFeCr複合酸化物を還元するので、出来上がった金属骨格も均一なFeCr合金で形成される。

【0050】

【実施例】以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 平均粒径0.7μmのFe₂O₃粉末50重量%、平均粒径4μmのFeCr(Cr60%)合金粉末23重量%、熱硬化性樹脂として65%フェノール樹脂溶液17重量%、分散剤としてCMC2重量%及び水8重量%の配合比率で混合し、スラリーを作成した。このスラリーを厚さ10mm、1インチあたりのセル数が18個のポリウレタンフォームに含浸したのち、金属ロールで過剰に付着したスラリーを除去し120℃で10分乾燥した。このシートを表1に示す熱処理条件で処理し、金属多孔体を作成した。出来上がった金属多孔体の物性、機械強度、耐熱性について調べた結果を表2に示す。

【0051】

【表1】

表1

No	第1の熱処理工程	第2の熱処理工程
1*	700℃、15分、N ₂ 中	900℃、30分、H ₂ 中
2	700℃、15分、N ₂ 中	1150℃、30分、H ₂ 中
3	700℃、15分、N ₂ 中	1250℃、30分、H ₂ 中
4	処理せず	1250℃、30分、H ₂ 中
5	850℃、20分、Ar中	1150℃、30分、真空中
6	850℃、20分、Ar中	1200℃、30分、真空中
7*	850℃、20分、Ar中	1400℃、30分、真空中

* 比較例

【0052】No. 1は第2の熱処理工程で温度が低く、No. 7は第2の処理工程の温度が高いため、それ以外の金属多孔体に比べ、上記特性において劣って

*た。

【0053】

【表2】

表2

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率*1 (%)	引張強度 (kg/mm ²)	酸化増分率*2 (%)
1	0.51	53	0.2	10.5
2	0.51	7	1.5	1.8
3	0.51	8	1.6	1.3
4	0.51	8	0.3	1.5
5	0.51	5	1.6	1.4
6	0.51	5	1.7	1.2
7*	1.83	3	0.2	1.2

*: No 7は焼結時に金属骨格が溶融し、多孔体構造を保持できず。

*1: 金属骨格断面において、骨格断面積に対する空孔部の割合。

*2: 大気中で900℃、50時間保持したときの酸化重量増分率。

【0054】以上の結果から、第2の熱処理工程の温度が低いと、骨格部の平均空孔率が大きくなり、機械強度が低下する。表面積も増加するので酸化による耐熱性が低下する。逆に温度が高すぎると金属骨格が保てず、密度が増加するが、機械強度は低下するので、金属多孔体としての有用性に劣る。金属多孔体の密度はスラリーの塗布量により左右される。以上より、第2の熱処理温度としては、950～1350℃が好ましく、熱処理を2

※分熱処理する工程によりポリウレタンとフェノール樹脂を炭化した後、H₂中1200℃で30分還元焼結し、FeCr合金の金属多孔体を得た。出来上がった金属多孔体の物性、機械強度、耐熱性について調べた結果を表4に示す。

【0056】

【表3】

表3

No	平均粒径 (μm)
11	8.9
12	2.1
13	0.8
14	0.5

【0057】

【表4】

【0055】(実施例2)表3に示す平均粒径を有するFe₂O₃粉末50重量%、平均粒径8μmのFeCr (Cr60%)合金粉末23重量%、熱硬化性樹脂として65%フェノール樹脂溶液17重量%、分散剤としてCMC2重量%及び水8重量%の配合比率でスラリーを作成した。このスラリーを厚さ10mm、1インチあたりのセル数が32個のポリウレタンフォームに含浸塗布し、金属ロールで過剰のスラリーを除去した。その後、120℃で10分乾燥した。次にN₂中800℃で20

※50

表4

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%)	引張強度 (kg/mm ²)	酸化増分率 (%)
11	0.45	38	0.3	7.5
12	0.45	21	0.8	4.1
13	0.45	8	1.2	1.5
14	0.45	4	1.3	1.5

【0058】表3及び表4からFe酸化物の平均粒度が大きいと骨格部の平均空孔率が30%を越え、機械強度が低下する。Fe酸化物の平均粒度が大きいほど出来上がった金属多孔体の骨格の表面積も増大するほか、金属の焼結度、強度が低下し、この結果、酸化増分が大きくなる。従ってFe酸化物の平均粒度は5 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましい。

【0059】(実施例3) 実施例2と同様の製造手順で平均粒径0.7 μ mのFe₂O₃粉末を用いて、熱硬化性*20

*樹脂であるフェノール樹脂量を変えることによる残炭率を変化させた条件での金属多孔体を作成した。この状態を樹脂成分の残炭率Xと樹脂成分の酸化物に対する重量比Yで表現すると表5のようなになる。樹脂成分としては、フェノール樹脂、ウレタンフォーム、CMCが該当する。

【0060】

【表5】

No	X*(重量%)	Y*	X×Y*
15	52	0.12	6.24
16	52	0.31	16.12
17	52	0.45	23.4
18	52	0.56	29.12
19	52	0.87	34.84
20	52	0.76	39.52

* X, Yの算出において、樹脂成分の計量は、ウレタンフォームにスラリーを塗着し、乾燥した時点で測定。
【0061】表5より樹脂の残炭率は樹脂の物性として樹脂分量の変化によっては大きく影響されないが、酸化物との比率によりX×Yの値を変えられる。これらの条※

※件により形成された金属多孔体の物性、機械強度、耐熱性を調査した結果を表6に示す。

【0062】

【表6】

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%)	引張強度 (kg/mm ²)	酸化増分率 (%)
15	0.51	28	0.6	5.5
16	0.51	16	0.9	2.1
17	0.51	5	1.5	1.5
18	0.51	8	1.4	1.5
19	0.51	11	0.9	2.2
20	0.51	1	0.6	3.7

【0063】表6の結果から、X×Yの値により、製造された金属多孔体の特性に差が出来る。表5との対比か★50 (★はX×Yの値が小さい(酸化物に対する樹脂分の量が少ない)と、特に出来上がった金属多孔体の特性が劣化する)

る。特に骨格断面の空孔率が大きめになり、その結果として機械強度の低下や、酸化増分が大きくなる傾向にある。逆にX×Yの値が大きすぎる（酸化物に対する樹脂の量が多い）場合でも同様の傾向がある。従って、本実施例では、X×Yの値を11を越え38未満であるような条件にするのが好ましい金属多孔体を得ることになる。

【0064】（実施例4）平均粒径0.8 μ mのFe₃O₄粉末50重量%、平均粒径5 μ mのCr粉末を7.9重量%、及び表7に示す第三の金属粉末を加えた粉末10と、65%フェノール樹脂溶液12重量%、CMC2重量%及び水8重量%の配合比率でスラリーを作成した。*

表7

No	第三の金属粉	配合量（重量%）
21	Ni	3.5
22	Mo	0.5
23	Si	0.3
24	Ni	4.4
	Cu	0.8

【0066】

※ ※【表8】

表8

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%)	引張強度 (kg/mm ²)	酸化増分率 (%)
21	0.55	5	1.4	2.5
22	0.55	6	1.3	2.9
23	0.55	5	1.3	3.2
24	0.55	7	1.4	2.1

【0067】表7と表8の結果から、FeCr合金の金属多孔体に第三の金属を含ませ、改質することも可能であり、大きく配合を左右する量で無ければ、第三の金属を含んでも、物性、機械強度、耐熱性には悪影響を及ぼさず、さらにその第三成分を増やすことにより、耐熱性、機械強度等の特性を改善できる。

【0068】（実施例5）前記実施例4でもちいた配合番号21について、金属酸化物と樹脂分の量を変化させ★

*このスラリーを用いて厚さ15mm、1インチあたりのセル数が21個のポリウレタンフォームに含浸塗布し、金属ロールで過剰なスラリーを除去した。その後、120℃で10分乾燥し、熱処理した。まずN₂雰囲気中で700℃25分の樹脂の炭化とFeCr複合酸化物の形成を行い、真空中で1180℃、30分の還元焼結をし、所定の第3金属成分を含むFeCr合金の金属多孔体を得た。出来上がった金属多孔体の物性、機械強度、耐熱性を調査すると表8に示すようになった。

【0065】

【表7】

★たスラリーを作成した。金属酸化物としてはFe₂O₃が対象であり、樹脂分はフェノール樹脂、ポリウレタンフォーム、CMCが該当する。特に樹脂分についてはフェノール樹脂の量を変化させた。その他の部分は配合番号21と変わらない。配合比率をX及びYで表9に示す。

【0069】

【表9】

表9

No	X*(重量%)	Y*	X×Y*
25	55	0.18	9.9
26	55	0.35	19.25
27	55	0.45	24.75
28	55	0.58	31.9
29	55	0.67	36.85
30	55	0.79	43.85

* X, Yの算出において、樹脂成分の計量は、ウレタンフォームにスラリーを塗着し、乾燥した時点で測定。

【0070】これらのスラリーを用いて実施例4の製造条件と同じ条件で金属多孔体を作成した。出来た金属多

* 孔体の物性、機械強度、耐熱性について調査した結果を表10に示す。

【0071】

【表10】

表10

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%)	引張強度 (kg/mm ²)	酸化増分率 (%)
25	0.51	25	0.7	5.9
26	0.51	6	1.4	2.8
27	0.51	5	1.5	2.5
28	0.51	6	1.2	2.6
29	0.51	10	0.8	3.9
30	0.51	15	0.5	6.7

【0072】表9と表10の結果から、X×Yの値が11を越え、38未満である範囲の配合比率を用いるとよりすぐれた金属多孔体が形成されることが解る。

【0073】実施例6～10

平均粒径0.6μmのFe₂O₃粉末52重量部、平均粒径7μmのFeCr合金(Cr63%)粉末23重量部、熱硬化性樹脂として65%フェノール樹脂溶液13重量部、分散剤(CMC)を1.5重量部、水を10.5重量部とした組成で混合しスラリーとした。

【0074】このスラリーを厚さ10mm、25.4mm(1インチ)当たりのセル数が31個のポリウレタンフォームシートに含浸した。引き上げ時に金属ロールで過剰に付着したスラリーを除去し、120℃で10分乾燥した。このシートを表11に示す条件で熱処理し、金※

※属多孔体を得た。出来上がった金属多孔体の状態は、表12に示す内容のものとなった。

30 【0075】この結果から、残留炭素量によって金属多孔体の見かけ密度は変化はしないが、曲げ加工において、残留炭素量が多くなると加工度が低下することが明確であり、逆に硬さについては、残留炭素量の増加に従って硬くなること解る。

【0076】本発明による金属多孔体は、加工性がよく、且つ金属多孔体の硬さを要求されるので、残留炭素量が適当にあることが必要であり、特に0.1%以上3.5%以下の範囲が好ましい。

【0077】

【表11】

No	第1の熱処理条件	第2の熱処理条件
実施例6	800℃、5分、N ₂ 中	1200℃、10分、H ₂ 中
実施例7	800℃、5分、N ₂ 中	1200℃、30分、H ₂ 中
実施例8	800℃、5分、N ₂ 中	1200℃、60分、H ₂ 中
実施例9	1100℃、10分、N ₂ 中	1200℃、30分、真空中
実施例10	1100℃、10分、H ₂ 中	1200℃、30分、真空中

表11

【0078】

* * 【表12】

表12

No	密度 (g/ml)	残留炭素量 (%)	最小曲率半径*1 (cm)	ビッカース硬度 (HV)
実施例6	0.82	0.9	4.5	207
実施例7	0.82	0.7	2.8	182
実施例8	0.82	0.3	2.1	180
実施例9	0.82	2.5	12.8	298
実施例10	0.82	1.8	8.7	221

*1 曲げ加工したときに破断が発生する最小曲率半径

【0079】実施例11~15

実施例6に用いた配合のうち、熱硬化性樹脂の配合量を変化させると、金属炭化物との比率が表13のようなものになる。表13の組成になるスラリーを作製し、実施例6と同条件で金属多孔体を作製した。いずれも金属多孔体として形状が出来たが、その特性は表14に示す結果となった。

【0080】表14の結果から、残留炭素量が少ない、つまり金属炭化物相が少ない状態では、曲げ加工時に特※

※性が低下し、残留炭素量の増加に伴い、一旦曲げ加工しやすい状態となり、さらに残留炭素量が増加するにつれて硬さが増加し、加工性が悪化する傾向となる。金属骨格の硬さは、残留炭素量の増加に比例して硬くなる。従って、好ましい残留炭素量は、0.1%以上3.5%以下である。

【0081】

【表13】

表13

No	熱硬化性 樹脂配合 量(重量部)	樹脂炭化率 a (%) *	炭化物との 重量比 b (-) *	a × b *
実施例11	6	42	0.115	4.8
実施例12	8	42	0.154	6.5
実施例13	10	42	0.182	8.1
実施例14	16	42	0.307	12.8
実施例15	18	42	0.346	14.5

* a, bはいずれも熱硬化樹脂量を、65%樹脂溶液の重量として算出

★ 【0082】

★ 【表14】

表14

No	密度 (g/ml)	残留炭素量 (%)	最小曲率半径*1 (cm)	ビッカース硬度 (HV)
実施例11	0.82	0.002	6.2	131
実施例12	0.82	0.13	1.8	153
実施例13	0.82	0.35	2.5	191
実施例14	0.82	3.8	15.8	325
実施例15	0.82	4.3	25.1	575

*1 曲げ加工したときに破断が発生する最小曲率半径

【0083】実施例16~20

平均粒径0.5 μ mのFe₂O₃粉末54重量部、平均粒径5 μ mのFeCr合金(Cr63%)粉末16重量部、分散剤(CMC)1.5重量部と熱硬化性樹脂とし☆50

☆て65%フェノール樹脂溶液を表15に示す量を用いてスラリー作製した。

【0084】このスラリーを厚み12mm、25.4mm(1インチ)当たりのセル数が26個のポリウレタン

フォームシートに含浸したのち、金属ロールで過剰のスラリーを除去し、120℃で10分乾燥した。このシートを表11の実施例9の条件で熱処理し、金属多孔体を作製した。作製した金属多孔体の特性は表16に記す。

【0085】実施例6～15のデータに比べ、密度の違いは、素材に用いられたウレタンフォームシートの気孔率等の違いによるものである。残留炭素量と最小曲率半径（加工性を示す）の関係、硬さの関係は、表14の結果と類似する。残留炭素量が3.5%を越えると加工性*

表15

No	熱硬化性樹脂配合量(重量部)	樹脂残炭率a (%) *	酸化物との重量比b (-) *	a × b *
実施例16	8	38	0.148	5.6
実施例17	10	38	0.185	7.0
実施例18	12	38	0.222	8.4
実施例19	14	38	0.259	9.8
実施例20	16	38	0.296	11.2

* a, bはいずれも熱硬化性樹脂量を、65%樹脂溶液の重量として算出 ※【0087】

※【表16】

表18

No	密度(g/ml)	残留炭素量(%)	最小曲率半径*1(cm)	HV-1硬度(Hv)
実施例16	0.71	0.12	1.9	148
実施例17	0.71	0.31	1.3	162
実施例18	0.71	1.9	4.9	213
実施例19	0.71	2.4	8.5	256
実施例20	0.71	3.7	14.8	308

*1 曲げ加工したときに破断が発生する最小曲率半径

【0088】金属複合材製造例1

前記6～20の実施例により出来た金属多孔体の一部を金型に入れ、750℃に加熱したアルミニウム合金(AC8C)溶湯を39.2MPaの加圧下で注入し、アルミニウム複合材を作製した。出来たアルミニウム複合材を矩形的サンプルに切り出し、ローラーピン摩耗試験に供した。

【0089】ローラーピン摩耗試験の条件は、以下の通りである。

相手材：窒化銅 直径80mm、幅10mmの回転ローラー

回転数：200rpm

押しつけ加重：60kg

時間：20分

潤滑油：SAE10W30

滴下量：5ml/分

【0090】実施例6～20を用いて作製したアルミニ★50

*が悪化する。しかしながら、このように比較的高残留炭素の金属多孔体は、加工度の低い分野で、かつ耐摩耗性を重視する場合には適している。また、残留炭素量が少ない実施例16のような場合は、硬さが小さいので、金属複合材にするには良い結果をもたらさない可能性がある。

【0086】

【表15】

★ウム複合材が垂直に回転する相手材により、上部から押しつけ加重を負荷した状態で押しつけられると、発熱するため、潤滑油を滴下することでローラーと複合材サンプルが溶着しないようにしている。負荷後、20分経過後、相手材の回転を停止し、サンプルの摩耗深さを測定すると、表17のようになった。なお、ここで比較例1としてアルミニウム合金(AC8C)を矩形に切り出し用いた。

【0091】このローラーピン摩耗試験では、相手材との相性もテスト結果に影響するが、結果としては複合化することにより、耐摩耗性が効果として認められる。残留炭素量が極端に少ない場合は、複合化の効果が減少し、残留炭素量が多くなるほど耐摩耗性が向上する。このテストでは、実施例の金属多孔体を加工する操作はしていないが、複雑に加工される場合は、加工性も問題になるので、耐摩耗性と加工性は残留炭素量が多い範囲ではどちらを重視するかにより、残留炭素量を調整選択す

ることが必要である。

【0092】

【表17】

表17

用いた金属 多孔体	摩耗深さ (μm)
実施例6	18
実施例7	21
実施例8	25
実施例9	13
実施例10	15
実施例11	43
実施例12	28
実施例13	20
実施例14	14
実施例15	12
実施例16	38
実施例17	20
実施例18	18
実施例19	14
実施例20	11
比較例1	67

【0093】金属複合材製造例2

金属複合材製造例1と同様に実施例6～20で出来た金属多孔体を用いて、マグネシウム合金を用いた複合化を実施した。実施例の各金属多孔体の一部を金型に入れ、750℃に加熱したマグネシウム合金(AZ91A)の溶湯を24.5MPaの加圧下で注入し、マグネシウム複合材を作製した。出来た複合材を矩形に切り出し、ローラーピン摩耗試験機を用いて耐摩耗性を測定した。

【0094】ローラーピン摩耗試験の条件は、以下の通りである。

相手材：窒化鋼 直径80mm、幅10mmの回転ローラー

回転数：300rpm

押しつけ加重：50kg

時間：15分

潤滑油：SAE10W30

滴下量：5ml/分

【0095】この試験方法も金属複合材製造例1と同様に実施し、結果を表18に示す。ここで用いた比較例2は、マグネシウム合金(AZ91A)を矩形に切り出したものである。表18で示すように、残留炭素量が少ない場合は、複合化しなかった比較例2の摩耗深さに近づく値となる。しかしながら、残留炭素量がある(金属炭

化物を含む)と、耐摩耗性が向上する。

【0096】残留炭素量と摩耗量の相関はアルミニウム複合材と同様に残留炭素量が多くなると硬さが増し、耐摩耗性が向上する傾向にある。

【0097】

【表18】

表18

用いた金属 多孔体	摩耗深さ (μm)
実施例6	50
実施例7	55
実施例8	81
実施例9	40
実施例10	45
実施例11	87
実施例12	68
実施例13	54
実施例14	42
実施例15	37
実施例16	86
実施例17	52
実施例18	48
実施例19	41
実施例20	35
比較例2	143

10

20

30 【0098】本発明の金属多孔体の特徴は、FeとCrからなる合金中にFe炭化物もしくはFeCr炭化物が均一分散相として存在することで、骨格自体の硬さを向上することにより、その結果、上記摩耗試験における好結果をもたらす。

【0099】実施例21～25

平均粒径0.4 μm のFe₂O₃粉末50重量部、平均粒径5 μm のFeCr(Cr63%)合金粉末14.5重量部、表19に示す金属粉末とその配合量を加えて、分散剤(CMC)1.5重量部及び水11重量部と65%フェノール樹脂溶液12重量部の配合比率で混合し、スラリーを作製した。このスラリーを厚さ10mm、1インチあたりのセル数が32個のポリウレタンフォームに含浸したのち、金属ロールで過剰に付着したスラリーを除去し、120℃で10分乾燥した。このシートを表11の実施例9に示す熱処理条件で処理し、金属多孔体を作製した。出来上がった金属多孔体の密度、残留カーボン量及びビッカース硬度を表20に示す。

【0100】

【表19】

40

表19

No	金 属 末	配合量 (重量部)
実施例21	Ni (平均粒径2.8 μ m)	4.4
実施例22	Ni (平均粒径2.8 μ m)	6.6
	Mo (平均粒径6.9 μ m)	1.1
実施例23	Cu (平均粒径1.8 μ m)	1.6
実施例24	Si (平均粒径9.1 μ m)	0.8
実施例25	Al (平均粒径8.7 μ m)	1.3

【0101】

* * 【表20】

表20

No	密度 (g/cc)	残留炭素量 (%)	最小曲率半径 (ϕ m)	ビッカース硬度 (Hv)
実施例21	1.1	0.73	0.9	193
実施例22	1.1	0.72	0.7	203
実施例23	1.1	0.70	2.8	213
実施例24	1.1	0.76	3.5	226
実施例25	1.1	0.75	4.2	232

【0102】金属複合材製造例3

上記実施例21～25で作製した金属多孔体を金型にセットし、760℃に加熱したアルミニウム合金(AC8A)溶湯を20kg/cm²で加圧注入することによりアルミニウム複合材を作製した。得られた複合材についてローラーピン摩耗試験を行った結果を表21に示す。なお、摩耗試験条件は下記の通りである。

【0103】相手材：窒化鋼 直径80mm、幅10mmの回転ローラー

回転数：50rpm

押しつけ加重：100kg

時間：20分

潤滑油：SAE10W30

滴下量：1cc/分

【0104】

【表21】

表21

金属多孔体	摩耗深さ (μ m)
実施例21	32
実施例22	30
実施例23	27
実施例24	25
実施例25	19
比較例3	105

比較例3：Al合金(AC8A)

※【0105】

【発明の効果】上記で述べたように、本発明の製法によれば、金属炭化物が均一分散されたFeCr合金の金属多孔体を得ることが可能であり、かつ強度的にも耐熱性においても優れた特性を有することが出来る。さらに金属多孔体の特性を改善する第三の金属を合金化した金属多孔体を得ることも可能である。又、本発明による金属多孔体は、骨格中に金属炭化物の相を均一分散させることで、適当な加工性と硬さを保有するので、Al複合材又はMg複合材を得る際の骨格としても適している。本発明の金属多孔体を用いることにより、得られた複合材は、特に耐摩耗性が改善され、適宜加工することも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製法になる金属多孔体の拡大模式図である。

40 【図2】金属多孔体の骨格断面を説明する図である。

【図3】本発明の金属多孔体の骨格断面中に分散する金属炭化物の存在を示す図である。

【図4】本発明の金属多孔体を用いた金属複合材の断面を拡大したものである。

【符号の説明】

1 金属骨格

2 空孔

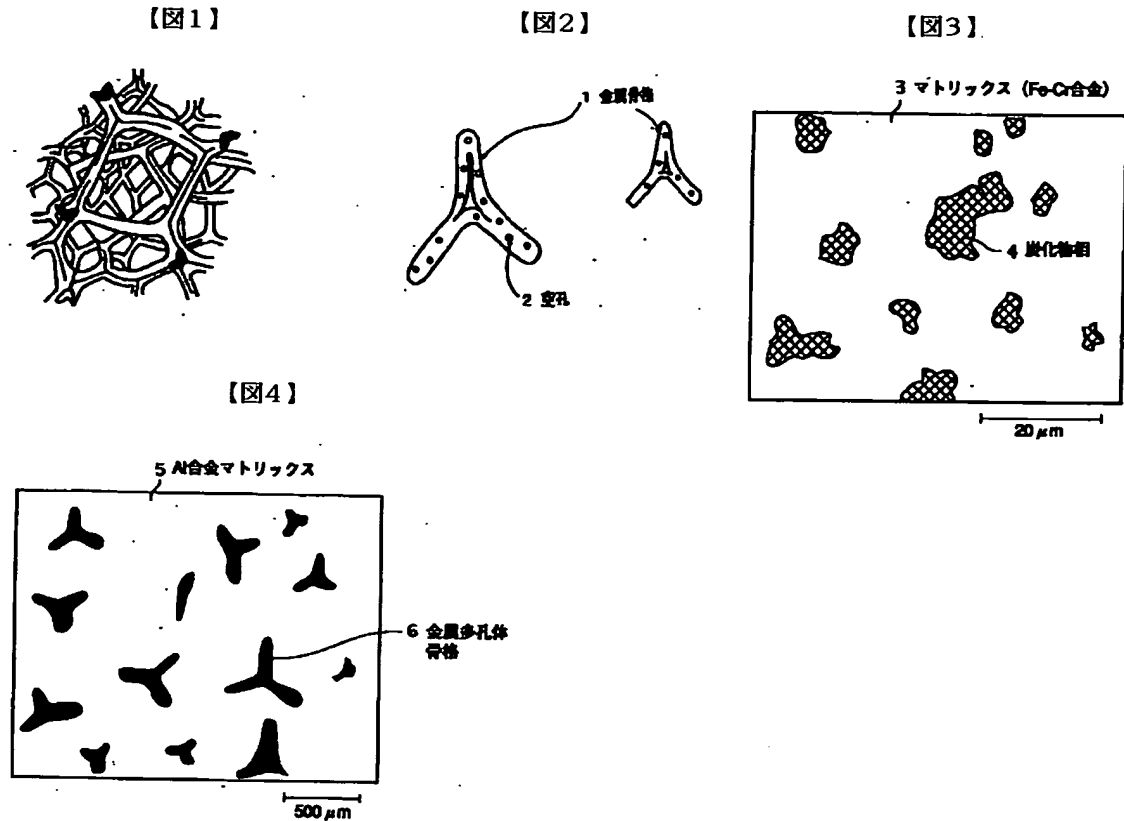
3 マトリックス

4 炭化物相

※50 5 Al合金マトリックス

6 金属多孔体骨格

27



【手続補正書】

【提出日】平成12年6月5日(2000.6.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項8】 樹脂成分と酸化粉末との配合割合において、樹脂成分の残炭率と、樹脂成分の酸化物に対する重量比が、下記式(1)を満たす範囲にあるように樹脂量を決めることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の金属多孔体の製造方法。

$$11 < X \times Y < 38 \quad (1)$$

X=樹脂成分の残炭率(重量%)

Y=樹脂成分の金属酸化物に対する重量比

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 前記熱硬化性樹脂と酸化粉末の配合において、熱硬化性樹脂溶液の残炭率と熱硬化性樹脂溶液

の酸化物に対する重量比が下記式(2)を満たす範囲にあるように樹脂量を決めることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の金属多孔体の製造方法。

$$5.1 < a \times b < 11 \quad (2)$$

a=熱硬化性樹脂溶液の残炭率(重量%)

b=熱硬化性樹脂溶液の金属酸化物に対する重量比

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、特開平9-231983号公報には、酸化鉄粉を原料として緻密な金属焼結多孔体が開示されている。しかし、鉄のみの金属多孔体では、強度的にも耐食性にも耐熱性においても不充分であるので、合金化によりこれらの特性の改善が図られている。しかしながら、前記発明の合金化は、単に鉄以外の金属粉末や金属酸化物を加えても成立しない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、こうした技術向上の要求に基づく検討の結果到達されたものであって、要求に合った性能の材料を提供するものである。その内容は、発泡構造の金属多孔体であり、骨格がFe及びCrを含む合金からなり、かつCr炭化物及び／又はFeCr炭化物が均一分散した組織となっていることを特徴とする。含まれる金属炭化物の量は、カーボン量で判断でき、金属多孔体の骨格中のカーボン含有量が0.1%以上3.5%以下であると特に好ましい特性を有するものになる。金属多孔体は主としてFeとCrからなり、その組成中に均一分散したCr炭化物及び／又はFeCr炭化物が存在することにより、いままでにない強度をもたらす。特に炭化物量がカーボン含有量にして上記範囲内にあれば好ましい。カーボン量が0.1%未満の場合は、骨格中の炭化物量が少ないため、耐摩耗性において劣り、3.5%を越えると骨格自身が硬くなり、セラミックス粒子を含んだ先行技術同様にプリフォーム加工性に難点が生ずる。また、複合材の加工性低下や摺動部に適用した時に、相手材を摩耗させてしまうといった問題が発生する。さらに、カーボン量が0.3%～2.5%であると、さらに良好な特性となる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】好ましくは、スラリー中の樹脂成分及び多孔性の樹脂多孔体から熱処理工程で得られる炭化成分とスラリー中に加えるFe酸化物ならびにその他の酸化物粉末との比率をある範囲中に納めるのが好ましく、その関係に基づいてスラリーの配合を決めると良い。その決め方は、Fe酸化物およびその他の金属酸化物粉末を含まない前記熱硬化性樹脂等の樹脂成分と金属酸化物粉末との配合割合において、金属多孔体の骨格に残存し得る樹脂多孔体の成分をも含めた樹脂成分の残炭率と、樹脂成分の金属酸化物に対する重量比が、下記式(1)を満たす範囲にあるのがよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

$$【0021】11 < X \times Y < 38 \quad (1)$$

X＝樹脂成分の残炭率（重量％）

Y＝樹脂成分の金属酸化物に対する重量比

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】ここでaで示される熱硬化性樹脂の残炭率（％）は、スラリーに添加された熱硬化性樹脂溶液の残炭率であり、bはスラリーに添加された熱硬化性樹脂溶液の金属酸化物に対する重量比を示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】そして、スラリー中での配合比率について注意すべき点は、FeやCrの酸化物、更には前記第3成分としての酸化物の酸素量と熱硬化性樹脂の配合である。熱硬化性樹脂の役割は、スラリーを発泡構造の樹脂芯体に付着させるバインダーとしての働きと、金属炭化物を形成させるための炭素源である。熱硬化性樹脂は塗着後加熱された際に炭化し、この炭化により金属炭化物形成の炭素源ともなるので、その配合量は配合中の金属酸化物として存在する酸素原子の量と熱硬化性樹脂成分中の炭素原子の量との比率に関係する。芯体となる樹脂や、又はその他の樹脂成分は焼成中もしくはそれ以前に大半が焼失するので、金属多孔体中に残炭量としての寄与は小さい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】ここで、X＝樹脂成分の残炭率（重量％）であり、骨格樹脂、スラリーに使用された熱硬化性樹脂等の樹脂成分合計量に対して、焼結後に得られた金属多孔体中の残炭量の比率である。また、Y＝全樹脂成分の金属酸化物に対する重量比率であり、Fe酸化物と選択によってはCr酸化物の重量が酸化物に相当する。第三成分を金属酸化物で用いる場合も同様である。第三成分を金属粉で用いる場合はカウントされない。また、樹脂成分とは、骨格樹脂、熱硬化性樹脂を含む全樹脂の合計である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】熱硬化性樹脂の残炭率（a）と熱硬化性樹脂の金属酸化物に対する重量比（b）を掛け合わせた値を前記の式（2）のように5.1より大きく、11より小さい範囲とすると、最終的には、出来上がった金属多孔体の骨格中に残存するカーボン量を0.1%以上3.5

%以下の範囲に調節することが可能である。

【補正内容】

【手続補正11】

【0057】

【補正対象書類名】明細書

【表4】

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

表4

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%) * 1	引張強度 (kg/mm ²)	融化増分率 (%) * 2
11	0.45	38	0.3	7.5
12	0.45	21	0.8	4.1
13	0.45	6	1.2	1.5
14	0.45	4	1.3	1.5

*1および*2の定義は表2と同じ。

【補正内容】

【手続補正12】

【0062】

【補正対象書類名】明細書

【表6】

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

表6

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%) * 1	引張強度 (kg/mm ²)	融化増分率 (%) * 2
15	0.51	28	0.8	5.5
16	0.51	16	0.9	2.1
17	0.51	5	1.5	1.5
18	0.51	6	1.4	1.5
19	0.51	11	0.9	2.2
20	0.51	16	0.5	3.7

*1および*2の定義は表2と同じ。

【補正内容】

【手続補正13】

【0066】

【補正対象書類名】明細書

【表8】

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

表8

No	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%) * 1	引張強度 (kg/mm ²)	融化増分率 (%) * 2
21	0.55	5	1.4	2.5
22	0.55	6	1.3	2.9
23	0.55	5	1.3	3.2
24	0.55	7	1.4	2.1

*1および*2の定義は表2と同じ。

【補正対象書類名】明細書

【手続補正14】

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【表10】

【補正内容】

【0071】

表10

No.	密度 (g/cc)	骨格部の平均空孔率 (%) *1	引張強度 (kg/cm ²)	融化増分率 (%) *2
25	0.51	25	0.7	5.9
26	0.51	6	1.4	2.8
27	0.51	5	1.5	2.5
28	0.51	8	1.2	2.6
29	0.51	10	0.8	3.9
30	0.51	15	0.5	6.7

*1および*2の定義は表2と同じ。